

水中農薬の固相抽出－PTV-GC/MS/MS 法による高感度分析法に関する研究

川元 達彦* 矢野 美穂 三橋 隆夫

Studies of a Highly Sensitive Method for Analysis of Pesticides in Raw Water by Solid Phase Extraction and PTV-GC/MS/MS

Tatsuhiko KAWAMOTO*, Miho YANO and Takao MITSUHASHI

Life Science Division, Public Health Science Research Center, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Consumer Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan

We have established a highly sensitive method for analyzing the concentration of 71 pesticides in raw water by solid phase extraction and PTV-GC/MS/MS. In order to evaluate the analytical method, we conducted recovery experiments from distilled water and river water samples using a PS-2 and AC-2 column. The recovery rate were greater than 70% and the coefficient of variance were under 10%. The determination limits by this method were a range from 0.002 μ g/L to 0.1 μ g/L, and 1/100 of target values can be measured for 71 pesticides. Furthermore, we conducted a water-quality test using this method for 30 water samples collected from 15 monitoring points in the Hyogo Prefecture. The results indicated that the concentrations of Bromobutide, Chloroneb, Flutolanil, Propyzamide, Pyroquilon are over a range from N.D. to 0.250, N.D. to 0.068, N.D. to 0.010, N.D. to 0.016, N.D. to 0.026 μ g/L, respectively. However, the detection of Bromobutide and Chloroneb in water sources were a significantly high rate of 10%.

I はじめに

飲料水は生命の維持に必要不可欠であり、また乳幼児から高齢者まで毎日飲み続けることから、特に水道水源に流入する農薬類の安全確保対策は極めて重要な課題となっている。

厚生労働省は水道法水質基準の改正¹⁾に伴い、水質管理目標設定項目の102農薬にそれぞれ目標値を定め、規制の評価方法として総農薬方式を水道水分野に初めて導入した^{1,2)}。この結果、農薬ごとに設定された目標値の1/100濃度を微量定量することが求められることとなった。このうち、脂溶性の高い農薬類については、質量分析計付ガスクロマトグラフ(GC/MS)法で測定すること

が定められたが²⁾、水質由来のマトリックス(夾雑物)の影響により十分な測定感度が得られない農薬の存在が認められている³⁾。

一方、近年では、測定対象物質と夾雑物を分離して、より選択性の高い分析法としてタンデム型質量分析計付ガスクロマトグラフ(GC/MS/MS)法が開発されてきている。また、熱に不安定なトリクロロホン等の農薬については、通常のGC/MS法では正確に測定できないことから、著者らはTPI(Temperature Programmable Inlet)法やPTV(Programmed Temperature Vaporizer)法を適用し、有効性を実証してきた^{3,6)}。

本研究では、水中農薬の濃縮・精製法として固相抽出法を適用し、PTV-GC/MS/MS法を組み合わせた結果、高感度な多成分一斉分析法が確立できたので、それらの結果について報告する。

また、水道水の安全確保対策に資するため、本分析法を用いて兵庫県水道水質管理計画⁷⁾に基づいた監視地点の水道原水中農薬の実態調査の結果についても併せて報告する。

健康科学部

*別刷請求先: 〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29
兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学研究センター
健康科学部 川元 達彦

II 材料と方法

1. 試料

- 1) 農薬：分析対象とした農薬は 71 物質で、Table 1 に示した。標準原液として、各標準品の粉末または液体 10.0mg (和光純薬社製、純度 98.0%以上) をそれぞれ秤量し、アセトンで全量を 10.0mL とした。さらに、この 1,000mg/L 溶液をアセトンで 100 倍希釈して 10mg/L を調製した。この標準原液を n-ヘキサンまたは精製水で希釈し、各実験に必要な標準溶液を調製した。内部標準物質は市販の Anthracene-d₁₀, 9-Bromoanthracene, Chrycene-d₁₂ の混合標準原液 (関東化学社製、100mg/L) を用い、n-ヘキサンで 10 倍希釈して 10mg/L の内部標準溶液を調製した。
- 2) 精製水：水道水を Auto Still (Yamato WG220) で加熱蒸留した後、Milli-Q SP TOC (Millipore 社製) で精製したものを用いた。
- 3) 水道原水としての河川水は、神戸市 A 区内の河川より採取し、実験に供した。
- 4) 塩酸：重金属分析用 (関東化学社製)。
- 5) 無水硫酸ナトリウム：残留農薬用の無水硫酸ナトリウム (和光純薬社製) は、電気炉で 500°C、5 時間乾燥した後、使用時までデシケーターにて保存した。
- 6) 有機溶媒：塩化メチレン、n-ヘキサン、メタノールおよびアセトンは残留農薬試験用 5,000 (和光純薬社製) を用いた。その他の試薬は、すべて市販の特級品 (関東化学社製) を用いた。
- 7) pH および浮遊物質 (SS)：精製水および水道原水 (河川水) について、上水試験方法⁸⁾に準拠して pH および SS を分析した。

2. 装置：農薬の固相抽出装置は Vac Elut SPS 24 (Varian 社製) を用いて、抽出操作を行った。タンデム型質量分析計付ガスクロマトグラフおよび PTV 装置は、ThermoFisher Scientific 社製の Quantum GC を用いた。

3. 水中農薬の固相抽出-GC/MS/MS 分析

水中農薬の固相抽出法の概略を Fig. 1 に示し、その詳細な手順を以下に示した。

固相カラムの PS-2 (265mg, Waters 社製) と AC-2 (400mg, Waters 社製) は使用前にそれぞれコンディショニングを行った。PS-2 カラムは塩化メチレン 5mL, メタノール 5mL, 精製水 5mL により、AC-2 カラムはアセトン 5mL, 1 N-塩酸水溶液 5mL, 精製水 5mL により実施した。固相抽出操作には、カラム PS-2 と

Table 1 List of 71 investigated pesticides

No.	Pesticides	No.	Pesticides	No.	Pesticides
1	Dichlorovos	26	Metalaxyl	51	CNP-amino
2	Dichlobenil	27	Dithiopyr	52	Buprofezin
3	Etridiazole	28	Fenitrothion	53	Isoxathion
4	Trichlorofon	29	Esprocarb	54	β-Endosulfan(II)
5	Chloroneb	30	Malathion	55	Mepronil
6	Isoprocarb	31	Chlorpyrifos	56	Chlornitrofen(CNP)
7	Molinate	32	Thiobencarb	57	Edifenphos(EDDP)
8	Fenobucarb	33	Fenthion	58	Endosulfan-sulphate
9	Trifluralin	34	Fthalide	59-1	Propiconazole-1
10	Benfluralin	35	Pendimethalin	59-2	Propiconazole-2
11	Pencycuron	36	Fipronil	60	Thenylchlor
12	Dimethoate	37	Dimethametryn	61	Pyributycarb
13	Simazine	38	Isofenphos	62	Pyridaphenthion
14	Atrazine	39	Methyldymron	63	Iprodione
15	Propyzamide	40	Captan	64	EPN
16	Pyroquilon	41	Phenthoate	65	Piperophos
17	Chlorothalonil	42	Procymidone	66	Anilofos
18	Diazinon	43	Dimepiperate	67	Bifenox
19	Disulfoton	44	Methidathion	68	Pyriproxyfen
20	Iprobenfos	45	α-Endosulfan(I)	69	Mefenacet
21	Bromobutide	46	Butamifos	70	Cafenstrole
22	Terbucarb	47	Napropamide	71	Ethofenprox
23	Tolclofos-methyl	48	Flutolanil		
24	Alachlor	49	Pretilachlor		
25	Simetryn	50	Isoprothiolane		

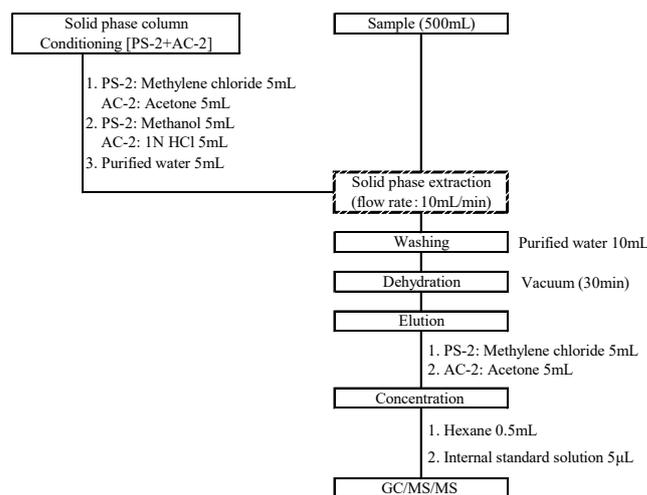


Fig.1 Analytical procedures for pesticides

AC-2 を連結し、水試料 500mL (各農薬として 0.1 μg/L を含むように精製水、水道原水としての河川水を調製) を固相抽出カラム (PS-2+AC-2) に流速 10mL/min 以下で通水した。通水後の固相抽出カラムは窒素パージにて 30 分間乾燥させた後、PS-2 は塩化メチレン 5mL, AC-2 はアセトン 5mL で順方向から農薬をそれぞれ溶出させた。各溶出液を合わせて、窒素ガス気流下にて濃縮した。

その後、n-ヘキサンに転溶後、内部標準物質 (Anthracene-d₁₀, 9-Bromoanthracene, Chrycene-d₁₂ の混合溶液) 5 μL (10 μg/mL) を添加し、正確に 0.5mL としたものを分析用検液とした。

なお、熱易分解性のトリクロルホン、十分な感度が得られ難いピペロホス等に対応するため、大容量注入法と

オンカラム法を組み合わせた PTV 法を適用した。また、CNP-アミノ体はアルカリ性 (pH10.0) の条件下で塩化メチレンによる溶媒抽出後 (50mL, 2 回) に、上記と同様の濃縮操作を行い、GC/MS/MS 法で測定を行う分析用検液を調製した。

GC/MS/MS 測定条件については Table 2 に示した。農薬分析のための検量線作成 (濃度範囲: 0, 0.050~100 $\mu\text{g/L}$) および定量にあたっては、バックグラウンドを抑えた MS/MS 機能を用いて、各農薬に特徴的なイオン (Table 2) を選択 (Selected Reaction Monitoring: SRM 法) し、内部標準物質で MS の感度を補正して測定を行った。

本法における農薬の添加回収実験の平均回収率と変動係数は、3 回の繰り返し実験により求めた。

4. 水道水中の農薬含有量調査

試料水は兵庫県水道水質管理計画⁷⁾に基づいた水質監視地点のうち、監視 15 地点 (水源種別: 湖沼水 1 地点、河川水 5 地点、伏流水 1 地点、浅井戸 6 地点、深井戸 2 地点) (Fig. 2) で、2010 年 6 月 22 日及び 10 月 19 日に採水した 30 検体とした。各地点の水道原水 500mL を試料として、上記 3. の方法に従って農薬を抽出・溶出し、濃縮液を n-ヘキサンに転溶後、内部標準物質 5 μL (10 $\mu\text{g/mL}$) を添加して、正確に 0.5mL としたものを分析用検液とした。

III 結果および考察

1. 固相抽出-PTV-GC/MS/MS 法による農薬の分析条件の検討

1.1 各固相抽出カラムによる回収率の検討

今回、71 農薬を一斉分析することを目的としたため、水中農薬の抽出・精製を目的とした固相カラムとして、スチレンジビニルベンゼン共重合体の PS-2 カラムと活性炭の AC-2 カラム (いずれも Waters 社製) の 2 タイプを連結し、各固相抽出カラムにおける抽出効率に関する検討を行った。各農薬を精製水に 0.05 $\mu\text{g}/500\text{mL}$ となるように添加して回収率を検討した結果、PS-2 カラムの平均回収率 (n=3) は、ジスルホトンの 70%を除いて 80%以上であり、AC-2 カラムの平均回収率 (n=3) は 5.0%未満であった。従って、本研究で対象とした農薬の大部分は PS-2 カラムで回収されることが分かった。

一方、CNP-アミノ体は、これらの条件下では PS-2 および AC-2 カラムに 1/2 以下しか吸着されず (回収率 45.0%, n=3)、アルカリ性下 (pH10.0) で塩化メチレンによる溶媒抽出法を適用した結果、高い回収率 (85.5%,

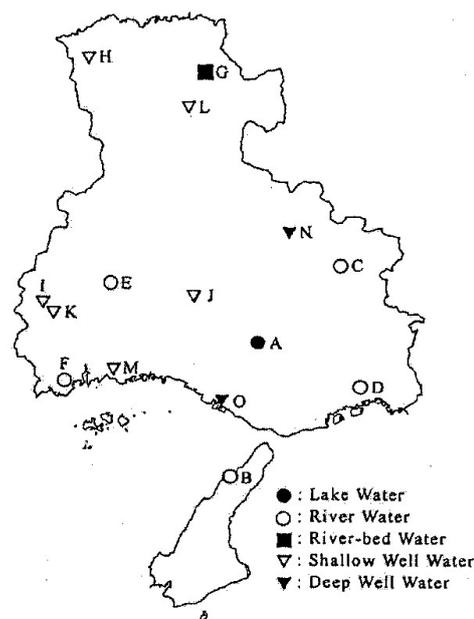


Fig.2 Location of sampling points in Hyogo Prefecture

Table 2 GC/MS/MS operation conditions

【GC】	
Injection mode:	PTV (40°C→0.05min→40°C→10°C/min→280°C→10.00min→280°C)
Injection volume:	5 μL
Column:	DB-5MS (30m x 0.25mm, 0.25 μm df)
Oven:	40°C→3.00min→40°C→25°C/min→125°C→10°C/min→280°C→5.00min→280°C
【MS/MS】	
Ionization mode:	EI positive ion, Emission current: 50 μA
Ion source temperature:	220°C
Scan type:	SRM, Scan width: 0.002a.m.u. Scan time: 0.01s,
Peak width:	Q1, 0.7Da
Q3, 0.7Da FWHM, Collision gas:	Ar, pressure: 1.2 m Torr

n=3) を得ることができた。

1.2 PTV 条件の検討

熱易分解性農薬トリクロロホン等および低感度のクロロニトロフェン等の分析にも対応可能な条件として、著者らの既報³⁾を適用し、オンカラム法と大容量注入法 (5 μL 注入) を組み合わせた条件とした (Table 2)。

1.3 MS/MS 分析条件の検討

農薬の高感度分析装置として、GC/MS/MS 法を適用した。MS/MS 測定法の原理として、目的の化合物はイオン源でイオン化され、第 1 質量分析計で化合物に特徴的なプリカーサー (親) イオンが選択され、そのプリカーサーイオンを不活性ガス分子 (Ar) と衝突させてフラグメンテーションを起こさせ、そこで生じた特定のプロダクト (娘) イオンを第 2 質量分析計で選び、検出 (定量, 定性) する方法である。このように 2 段階で目的の化合物に特徴的なイオンと夾雑物を分離して測定するた

Table 3 Retention times, SRM conditions, linearity, calibration range, LOQ and Target value of each individual pesticide

No.	Pesticides	R.T.(min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision energy (eV)	r	Range (µg/L)	LOQ (µg/L)	Target value (µg/L)
1	Dichlorovos	7.70	185.0	93.0	12	0.9997	1-100	0.05	8
2	Dichlobenil	8.40	171.0	136.0	15	0.9994	1-100	0.01	10
3	Etridiazole	9.35	212.9	184.9	10	0.9992	1-100	0.01	4
4	Trichlorofon	9.61	109.0	79.0	8	0.9990	5- 50	0.05	30
5	Chloroneb	9.88	206.0	191.0	11	0.9995	1-100	0.02	50
6	Isoproc carb	10.20	136.1	121.1	10	0.9995	1-100	0.05	10
7	Molinate	10.24	187.1	126.1	10	0.9997	1-100	0.003	5
8	Fenobucarb	10.87	150.1	121.1	10	0.9995	1-100	0.01	30
9	Trifluralin	11.46	306.1	264.1	8	0.9991	1-100	0.01	60
10	Benfluralin	11.52	292.1	264.1	8	0.9995	1-100	0.01	80
11	Pencycuron	11.76	180.1	125.1	12	0.9993	1-100	0.1	40
12	Dimethoate	12.06	125.0	79.0	15	0.9990	5- 50	0.01	50
13	Simazine	12.22	201.1	172.1	11	0.9992	1-100	0.004	3
14	Atrazine	12.31	215.1	200.1	10	0.9991	1-100	0.05	10
15	Propyzamide	12.60	254.0	226.0	15	0.9992	1-100	0.005	50
16	Pyroquilon	12.60	173.1	130.1	20	0.9992	1-100	0.002	40
17	Chlorothalonil	12.70	266.0	167.9	25	0.9991	1-100	0.01	50
18	Diazinon	12.70	304.1	179.1	11	0.9993	1-100	0.02	5
I.S.	Anthracene-d ₁₀	12.71	188.0	188.0	6	-	-	-	-
19	Disulfoton	12.84	274.0	88.0	10	0.9996	1-100	0.04	4
20	Iprobenfos	13.16	204.1	91.0	10	0.9994	1-100	0.003	8
21	Bromobutide	13.50	232.1	176.1	20	0.9995	1-100	0.003	100
22	Terbucarb	13.50	220.0	205.0	10	0.9997	1-100	0.01	20
23	Tolclofos-methyl	13.64	267.0	252.0	20	0.9998	1-100	0.01	200
24	Alachlor	13.67	237.1	160.1	11	0.9995	1-100	0.02	10
25	Simetryn	13.76	213.1	170.1	10	0.9994	1-100	0.003	30
26	Metaxyl	13.84	206.1	132.1	30	0.9994	2- 50	0.05	50
27	Dithiopyr	13.96	354.1	306.0	15	0.9995	1-100	0.01	9
28	Fenitrothion	14.12	277.0	260.0	11	0.9990	1-100	0.01	3
29	Esprocarb	14.28	222.1	91.1	10	0.9997	1-100	0.1	30
30	Malathion	14.35	173.0	127.0	7	0.9995	1-100	0.05	50
31	Chlorpyrifos	14.42	313.9	258.0	13	0.9996	1-100	0.05	30
32	Thiobencarb	14.44	257.1	100.0	9	0.9998	1-100	0.002	20
33	Fenthion	14.51	278.0	109.0	15	0.9997	1-100	0.003	1
34	Fthalide	14.67	242.9	214.9	15	0.9991	1-100	0.003	100
35	Pendimethalin	15.03	252.1	162.1	12	0.9995	1-100	0.01	100
36	Fipronil	15.17	366.9	213.0	25	0.9990	1-100	0.003	0.5
37	Dimethametryn	15.22	212.1	122.1	10	0.9993	1-100	0.01	20
38	Isofenphos	15.24	213.1	185.1	10	0.9996	1-100	0.01	1
39	Methyldymron	15.24	107.0	79.0	15	0.9990	1-100	0.05	30
40	Captan	15.33	149.0	79.0	15	0.9997	1-100	0.1	300
41	Phenthoate	15.35	274.0	246.0	10	0.9991	1-100	0.04	4
42	Procymidone	15.39	283.0	96.0	15	0.9997	1-100	0.1	90
43	Dimepiperate	15.40	119.0	91.0	10	0.9992	1-100	0.03	3
44	Methidathion	15.58	145.0	85.0	7	0.9995	1-100	0.01	4
I.S.	9-Bromoanthracene	15.76	256.0	256.0	6	-	-	-	-
45	α-Endosulfan(I)	15.79	240.9	205.9	13	0.9999	1-100	0.05	10
46	Butamifos	15.94	286.1	202.1	15	0.9998	1-100	0.05	10
47	Napropamide	16.01	271.2	128.1	5	0.9997	1-100	0.01	30
48	Flutolanil	16.13	281.1	173.1	15	0.9997	1-100	0.004	200
49	Pretilachlor	16.17	262.1	202.1	15	0.9991	1-100	0.003	40
50	Isoprothiolane	16.20	290.1	118.0	15	0.9994	1-100	0.03	300
51	CNP-amino	16.41	287.0	108.0	10	0.9996	1-100	0.001	-
52	Buprofezin	16.44	305.2	175.0	15	0.9995	1-100	0.01	20
53	Isoxathion	16.67	313.1	177.0	15	0.9993	2- 50	0.01	8
54	β-Endosulfan(II)	16.88	240.9	205.9	13	0.9999	1-100	0.05	10
55	Mepronil	17.35	269.1	119.1	14	0.9995	1-100	0.01	100
56	Chlornitrofen(CNP)	17.46	317.0	287.0	10	0.9998	1-100	0.001	0.1
57	Edifenphos(EDDP)	17.57	310.0	173.0	10	0.9995	1-100	0.05	6
58	Endosulfan-sulphate	17.59	271.9	236.9	13	0.9996	1-100	0.05	10
59-1	Propiconazole-1	17.64	259.0	69.0	15	0.9996	1-100	0.05	50
59-2	Propiconazole-2	17.74	259.0	173.0	15	0.9996	1-100	0.05	50
60	Thenylchlor	17.87	288.1	141.0	15	0.9990	1-100	0.02	200
61	Pyributycarb	18.37	165.1	108.1	10	0.9996	1-100	0.02	20
62	Pyridaphenthion	18.47	340.1	199.0	10	0.9990	2- 50	0.02	2
63	Iprodione	18.50	314.0	245.0	11	0.9995	1-100	0.02	300
I.S.	Chrycene-d ₁₂	18.55	240.0	240.0	6	-	-	-	-
64	EPN	18.61	169.0	141.0	10	0.9997	1-100	0.05	6
65	Piperophos	18.69	320.1	122.0	10	0.9995	1-100	0.009	0.9
66	Anilofos	18.92	226.0	125.0	15	0.9990	2- 50	0.03	3
67	Bifenox	18.94	341.0	310.0	15	0.9990	2- 50	0.1	200
68	Pyriproxyfen	19.43	136.1	96.0	15	0.9998	1-100	0.01	300
69	Mefenacet	19.44	192.1	136.0	15	0.9994	1-100	0.002	20
70	Cafenstrole	20.80	100.0	72.0	5	0.9990	1-100	0.005	8
71	Ethofenprox	21.56	163.1	107.0	16	0.9995	1-100	0.05	80

め、超高感度測定が可能となる。具体的には、ピペロホスは分子量 353 でイオン化法として EI 法を適用した結果、分子イオンピーク $[M]^+$ ($m/z353$) が検出され、更に特徴的なイオンとして $m/z320$ も認められた。このイオンは、ピペロホスの 2-ピペコリノカルボキシメチル基のうち、6員環構造が開裂して CH_2 基が脱離し、続いてカルボキシル基の酸素が脱離したものと推定された。この特徴的なイオンをプリカーサーイオンとして最適なコリジョンエネルギーを求めた結果、コリジョンエネルギー10eV で特定のプロダクトイオン $m/z122$ が検出された。このイオン構造は $[S=P^+-O-CH_2-CH_3]$ と推定され、常に安定して検出されるイオンであったことから、定量イオンとした。同様に、各農薬について最適なプリカーサーイオン、プロダクトイオンおよびコリジョンエネルギーを求めた結果を Table 3 に示した。

水道原水中にピペロホスを添加 (10ng/L) して固相抽出を行い、1,000 倍濃縮した試料の SRM クロマトグラムと SIM クロマトグラムを例として、Fig. 3 に示した。ピペロホスは SIM 法では十分な感度が得られず、また夾雑物によって定量が困難であったが、SRM 法では妨害は全く認められず、ピーク形状も良好で高感度な測定 (SIM 法と比較して概ね 10 倍以上) が可能であった。また、他の農薬についても同様の傾向が認められた (Fig. 4)。これらの検討結果から得られた各農薬の保持時間、検量線の相関係数、濃度範囲、定量下限値および水質管理目標値の分析パラメーターをすべて Table 3 にまとめて示した。各農薬濃度とピーク面積との相関係数は 0.999 以上と高い値を示し、濃度応答性の直線性が極めて良好であることを認めた。また、各農薬の定量下限値の結果から、本法の適用により、厚生労働省から示された水質管理目標値の 1/100 を容易に分析可能であることが分かった。

以上のことから、固相抽出-PTV-GC/MS/MS 法がすべての農薬分析 (CNP-アミノ体のみ溶媒抽出) に対して、有効な分析方法であることが示された。

1.4 添加回収実験

固相抽出-GC/MS/MS の一斉分析による水中農薬の定量性および再現性を把握するため、試料水 (蒸留水、水道原水としての河川水) を使った場合の回収率とその変動係数を求めた。

蒸留水および河川水 500mL に農薬標準溶液 $0.1 \mu\text{g/L}$ となるように添加した試料水を用いて、添加回収実験を行った。それらの回収率と変動係数の結果を Table 4 に示した。蒸留水に農薬 $0.1 \mu\text{g/L}$ 添加した時の回収率の範囲は、73.5~102%であり、変動係数の範囲は 1.4~6.9%であった。また、水道原水としての河川水に農薬 0.1μ

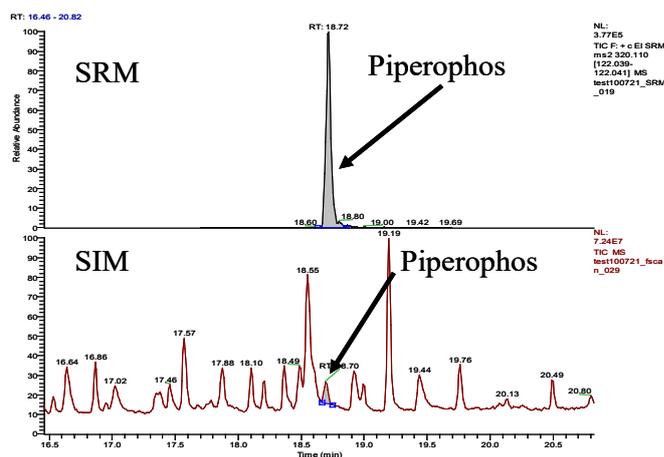


Fig. 3 Typical PTV-GC/MS/MS SRM and GC/MS SIM chromatogram of Piperophos after solid phase extraction

Pesticide concentration in water: 10ng/L
Upper panel: SRM monitor ion; $m/z320.1 \rightarrow m/z122.0$
Lower panel: SIM monitor ion; $m/z320.1$

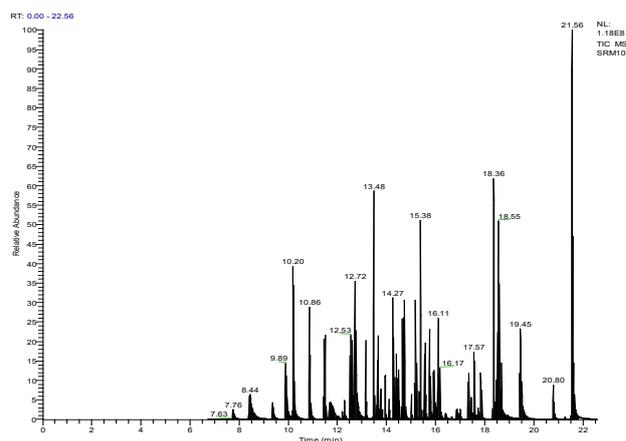


Fig.4 PTV-GC/MS/MS SRM chromatogram of 71 pesticides after solid phase extraction
Pesticides concentration in water : 10ng/L

$\mu\text{g/L}$ 添加した時の回収率の範囲は、70.1~101%であり、変動係数の範囲は 1.6~7.1%であった。このように、検討を行ったすべての試料水へ添加した農薬の回収率は 70%以上と良好であった。また、変動係数は 10%未満と良好な再現性を示した。

このことから、実際のサンプルである河川水に含有する水質成分による妨害はなく、定量可能であることが明らかとなった。また、71 農薬は (Anthracene- d_{10} , 9-Bromoanthracene, Chrycene- d_{12}) の内部標準物質を用いることで分析の精度は高められ、極めて高感度に分析可能であることが認められた。本分析条件による各農薬の定量下限は $0.002 \mu\text{g/L} \sim 0.1 \mu\text{g/L}$ ($S/N=10$) であった。なお、添加回収実験に用いた試料水には農薬が検出されないものを用いた。

Table 4 Recovery (R) of each individual pesticide added to water samples

Pesticides	Ditilled water ^{a)}		Raw water ^{b)}		Pesticides	Ditilled water ^{a)}		Raw water ^{b)}	
	R(%)	CV(%)	R(%)	CV(%)		R(%)	CV(%)	R(%)	CV(%)
1 Dichlorovos	95.9	3.1	95.5	3.2	38 Isufenphos	95.2	2.9	95.1	3.1
2 Dichlobenil	98.3	2.3	98.1	2.5	39 Methyldymron	95.9	2.4	95.4	2.5
3 Etridiazole	99.1	2.2	99.1	2.3	40 Captan	89.9	3.1	89.3	3.2
4 Trichlorofon	97.9	5.4	97.8	5.5	41 Phenthoate	92.3	2.2	91.1	2.4
5 Chloroneb	99.3	3.2	99.2	3.3	42 Procymidone	92.1	2.4	91.1	2.5
6 Isoprocarb	94.9	2.1	94.8	2.2	43 Dimepiperate	91.4	2.6	90.3	2.8
7 Molinate	99.8	1.9	99.1	2.3	44 Methidathion	92.1	2.7	92.1	2.7
8 Fenobucarb	98.3	2.1	97.9	2.5	I.S. 9-Bromoanthracene	-	-	-	-
9 Trifluralin	101	1.8	101	2.1	45 α-Endosulfan(I)	90.9	2.7	90.1	2.9
10 Benfluralin	102	2.2	101	2.4	46 Butamifos	90.3	2.5	90.2	2.6
11 Pencycuron	99.3	2.9	99.1	3.1	47 Napropamide	95.7	1.9	95.1	2.1
12 Dimethoate	89.9	3.1	89.3	3.3	48 Flutolanil	99.8	2.1	99.1	2.3
13 Simazine	97.8	1.7	97.7	2.1	49 Pretilachlor	101	2.8	99.9	2.9
14 Atrazine	98.8	1.9	98.5	2.1	50 Isoprothiolane	102	2.6	99.8	2.8
15 Propyzamide	96.9	2.1	96.8	2.2	51 CNP-amino	95.1	4.1	95.1	4.2
16 Pyroquilon	99.1	2.2	99.1	2.6	52 Buprofezin	89.9	3.8	88.9	3.9
17 Chlorothalonil	97.8	1.7	97.6	2.1	53 Isoxathion	90.7	3.7	90.1	3.8
18 Diazinon	101	1.9	99.9	2.2	54 β-Endosulfan(II)	90.5	3.8	90.5	3.9
I.S. Anthracene-d ₁₀	-	-	-	-	55 Mepronil	98.9	3.6	98.2	3.7
19 Disulfoton	73.5	6.9	70.1	7.1	56 Chlornitrofen(CNP)	93.9	3.2	93.6	3.3
20 Iprobenfos	96.9	2.1	96.7	2.2	57 Edifenphos(EDDP)	96.8	2.8	96.7	3.1
21 Bromobutide	99.9	1.6	99.7	1.8	58 Endosulfan-sulphate	90.3	3.2	90.1	3.4
22 Terbutcarb	97.9	1.7	97.5	2.1	59-1Propiconazole-1	90.9	2.9	90.6	3.1
23 Tolclofos-methyl	102	2.1	101	2.2	59-2Propiconazole-2	93.9	2.8	93.6	3.2
24 Alachlor	101	1.9	99.9	2.3	60 Thenylchlor	89.9	2.5	89.6	2.9
25 Simetryn	99.2	1.4	98.4	1.6	61 Pyributycarb	90.3	2.8	90.1	3.1
26 Metalaxyl	98.9	1.9	98.1	2.1	62 Pyridaphenthion	88.9	2.9	88.8	3.3
27 Dithiopyr	96.9	2.1	96.8	2.2	63 Iprodione	95.3	2.5	95.1	3.4
28 Fenitrothion	98.9	2.2	98.6	2.5	I.S. Chrycene-d ₁₂	-	-	-	-
29 Esprocarb	95.8	1.9	95.1	2.8	64 EPN	88.9	3.1	88.8	3.3
30 Malathion	98.1	1.8	98.1	2.7	65 Piperophos	93.1	3.8	93.2	3.9
31 Chlorpyrifos	98.7	1.7	98.8	2.3	66 Anilofos	90.3	2.8	90.4	3.1
32 Thiobencarb	98.1	2.1	97.9	2.4	67 Bifenox	92.2	2.9	91.9	3.3
33 Fenthion	99.5	2.2	99.5	2.5	68 Pyriproxyfen	90.1	3.1	90.1	3.4
34 Fthalide	99.9	1.7	99.6	2.1	69 Mefenacet	87.9	3.2	87.5	3.3
35 Pendimethalin	102	3.1	101	3.3	70 Cafenstrole	88.9	3.1	88.8	3.2
36 Fipronil	98.7	2.1	98.6	2.3	71 Ethofenprox	89.2	2.9	88.6	3.2
37 Dimethametryn	94.7	3.2	94.6	3.3					

Spiked concentration: 0.1µg/L, R: recovery, CV: Coefficient of variation (n=3)

a) pH6.8, SS<0.1mg/L b) pH7.0, SS=2.5mg/L

Table 5 Concentration levels of pesticides in raw water

Pesticides	Bromobutide		Chloroneb		Flutolanil		Propyzamide		Pyroquilon	
	Conc. (µg/L) [*]	Freq.								
Water sources										
River water	Max. N.D.	3/10	N.D.	0/10	N.D.	1/10	N.D.	1/10	N.D.	1/10
	Min. 0.250		N.D.		0.010		0.016		0.026	
Lake water	Max. 0.031	2/2	N.D.	0/2	N.D.	0/2	N.D.	0/2	N.D.	0/2
	Min. 0.044		N.D.		N.D.		N.D.		N.D.	
River bed water	Max. N.D.	0/2	N.D.	1/2	N.D.	0/2	N.D.	0/2	N.D.	0/2
	Min. N.D.		0.068		N.D.		N.D.		N.D.	
Shallow well	Max. N.D.	1/12	N.D.	2/12	N.D.	0/12	N.D.	0/12	N.D.	0/12
	Min. 0.104		0.031		N.D.		N.D.		N.D.	
Deep well	Max. N.D.	0/4	N.D.	0/4	N.D.	0/4	N.D.	0/4	N.D.	0/4
	Min. N.D.		N.D.		N.D.		N.D.		N.D.	
Total	Max. N.D.	6/30	N.D.	3/30	N.D.	1/30	N.D.	1/30	N.D.	1/30
	Min. 0.250		0.068		0.010		0.016		0.026	

Sampling date: June 22, 2010 & October 19, 2010

*: Determination limits is shown in Table 2, Conc.: concentration, Freq.: frequency

2. 水道原水中の農薬調査

兵庫県下の15ヶ所の水道原水について、71農薬の含有量調査を行った結果をTable 5に示した。水道原水から5農薬が検出された。このうち、最も多く検出された農薬はブロモブチド(除草剤)で、最高値0.250 μ g/L、検出率は20.0%であった。次に、クロロネブ(殺菌剤)が多く検出され、最高値0.068 μ g/L、検出率10.0%であった。この他、フルトラニル(殺菌剤)、プリピザミド(除草剤)、ピロキロン(殺菌剤)が各1回0.010~0.030 μ g/Lの範囲で検出され、3.3%の検出率であった。今回、検出された農薬の濃度値は他の報告⁹⁾¹²⁾と比較して、概ね同レベルにあった。一方、水源別では特に河川水、湖沼水で多く検出(30.0%以上)され、また地下水の伏流水や浅井戸においても僅かに検出される実態が分かった。

以上、本研究結果から、兵庫県下の水道原水中における農薬の検出濃度は他の調査研究による報告値と概ね同じ濃度レベルにあった。水源別では河川水や湖沼水の検出率が最も高く、浅井戸や伏流水では少なく、深井戸では全く検出されない実態が認められたことから、特に表流水系では継続的な監視を要することが明らかとなった。

今後とも、行政、水道事業所、試験研究機関等が一体となり、浄水処理過程における挙動調査など詳細な研究を進めることが必要であると考えられる。

IV 要 旨

水中農薬の固相抽出-PTV-GC/MS/MS法による分析法の測定条件の検討および実態調査に関する研究を行った結果、以下の知見が得られた。

1. 水中農薬の固相抽出カラムとして、性質の異なるポリマー系のPS-2および活性炭系のAC-2カラムを直列に接続して検討した結果、PS-2カラムで大部分の農薬の抽出が可能であり、AC-2カラムからは僅かな回収であることが分かった。また、この条件下ではCNP-アミノ体は殆ど回収されないことが分かった。CNP-アミノ体は、アルカリ性下の溶媒抽出法で良好な回収率を得ることができた。
2. 試料水(蒸留水および水道原水としての河川水)を用いて、農薬の添加回収実験を行ったところ、回収率は70%以上と良好な結果が得られた。また、変動係数も10%未満と再現性の高い結果であることが認められた。本法による農薬の定量下限値は0.002 μ g/L~0.1 μ g/Lの範囲にあり、厚生労働省の目標としている低濃度レベル(目標値の1/100)まで定量可能であった。
3. 本法を兵庫県水道水質管理計画に基づいた監視15

地点等の水道原水中農薬の濃度調査に適用した結果、ブロモブチドでN.D.~0.250 μ g/L、検出率20.0%、クロロネブN.D.~0.068 μ g/L、検出率10.0%であった。この他に、フルトラニルで0.010 μ g/L、プロピザミドで0.016 μ g/L、ピロキロンで0.026 μ g/L検出されたが、検出率は3.3%であった。特にブロモブチド、クロロネブの検出率は10.0%以上と高く、継続した監視が必要な農薬であることが示された。今後は、広範囲な実態調査および詳細な浄水処理過程における挙動調査を行うことが必要であると考えられる。

謝 辞

本稿を終えるにあたり、試料水の採取にご協力をいただきました兵庫県健康福祉部生活衛生課ならびに各市町水道事業所の皆様に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 厚生労働省:水質基準に関する省令,2003年5月30日,厚生労働省令第101号
- 2) 厚生労働省健康局長通知:水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について,2003年10月10日,健発第1010001号(最終改正2010年2月17日)
- 3) 川元達彦,寺西清:GC/MSにおける注入口温度の制御可能なTPIオンカラム注入法を適用した水中農薬分析について.兵庫県立衛生研究所年報,33,124-132(1998)
- 4) Kawamoto, T. and Makihata, N.: Development of a simultaneous analysis method for carbofuran and its three derivative pesticides in water by GC/MS with temperature programmable inlet on-column injection. *Anal. Sci.*, 19, 1605-1610 (2003)
- 5) Kawamoto, T., Yano, M. and Makihata, N.: Development of a high-sensitivity quantitative analytical method for determining polycarbamate by gas chromatography-mass spectrometry incorporating temperature-programmable inlet on-column injection. *J. Chromatogr. A.*, 1074, 155-161 (2006)
- 6) 川元達彦,山崎富夫,野村素行,中野武:兵庫県下の水道原水および水道水中102農薬の実態調査結果に基づく総農薬方式による水質評価.兵庫県立健

- 康環境科学研究センター紀要, **5**, 1-10 (2008)
- 7) 兵庫県健康生活部健康局生活衛生課：「水質監視に関する計画」, 2004年4月1日, 「兵庫県水道水質管理計画」, 2005年9月第2次策定
- 8) 日本水道協会編: 上水試験方法 2001年, P107-114, P119-120, P247-257, 日本水道協会出版, 東京 (2001)
- 9) Nakamura, S. and Daishima, S. : Simultaneous determination of 64 pesticides in river water by stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, **382** (1) , 99-107 (2005)
- 10) 藤本信之, 梅谷友康 : GC/MSによる農薬74成分同時分析法の検討. 大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績, **52**, 31-33 (2001)
- 11) 高橋保雄, 小野寺祐夫, 森田昌敏, 寺尾良保 : 水道原水及び水道水中の農薬とその濃度. 環境化学, **13** (1), 89-101 (2003)
- 12) 鈴木俊也, 宇佐美美穂子, 岡本寛, 永山敏廣 : 東京都多摩地域における飲用の井戸水中農薬の実態調査. 水環境学会誌, **29** (10), 659-662 (2006)